

Beschreibung

Neue Polyvinylester- und neue Polyvinylalkohol-Copolymere

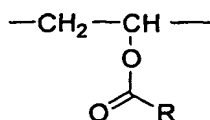
Die vorliegende Erfindung betrifft Initiatorsysteme, Verfahren zur Herstellung von Initiatorsystemen, Blockcopolymere, Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, Verfahren zur Reinigung von Blockcopolymeren, Verfahren zur chemischen Modifikation von Blockcopolymeren und Verwendungen von Blockcopolymeren.

Blockcopolymere sind Polymere, deren Moleküle aus linear verknüpften Blöcken bestehen. Unter Block versteht man dabei einen Abschnitt eines Polymer-Moleküls, der mehrere identische Repetiereinheiten umfaßt und mindestens ein konstitutionelles oder konfiguratives Merkmal besitzt, das sich von denen der angrenzenden Abschnitte (Blöcke) unterscheidet. Die Blöcke sind direkt oder durch konstitutionelle Einheiten, die nicht Teil der Blöcke sind, miteinander verbunden. Blockcopolymere können aus chemisch verschiedenen Monomeren oder aus chemisch identischen Monomeren, wobei in den Blöcken eine unterschiedliche Taktizität vorliegt, aufgebaut werden (Quelle: Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

Viele Blockcopolymere zeichnen sich im Vergleich mit Homopolymeren oder Polymerblends durch verbesserte Eigenschaften aus, wie z.B. verbesserte Verarbeitbarkeit und verbesserte Produkteigenschaften. Desweiteren können mit Blockcopolymeren neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Die Polymereigenschaften können durch die Wahl und die Verknüpfung der Polymerblöcke, sowie durch die Kettenlängen und gegebenenfalls der Taktizitäten, gezielt eingestellt und den entsprechenden Anwendungsbereichen angepaßt werden.

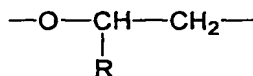
Bis heute ist die Herstellung von Blockcopolymeren auf der Basis von Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol eine große Herausforderung. Polyvinylacetat-Polyethylenglycol-Blockcopolymere sind bis auf ein in der Literatur beschriebenes Beispiel (J. Huang, X. Huang, W. Hu, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2101 – 2109.) unbekannt und haben bislang noch keine kommerzielle Anwendung. Polyvinylalkohol-Polyethylenglycol-Blockcopolymere sind gänzlich unbekannt. Weitere Polyvinylester-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere und Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere, wie beispielsweise Polyvinylacetat-Polypropylenglycol- und Polyvinylalkohol-Polypropylenglycol-Blockcopolymere sind noch nicht beschrieben.

Polyvinylester sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung



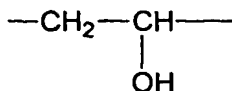
als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Polyvinylacetate (R = CH₃) mit Abstand die größte technische Bedeutung. Polyvinylacetat ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff (komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetalen verwendet (Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

Polyalkylenglycole sind aus Alkylenoxiden zugängliche Polymere mit der Gruppierung



als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Polyethylenglycole (R = H) mit Abstand die größte technische Bedeutung. Polyethylenglycol ist ein wichtiges industrielles Polymer und wird unter anderem als Lösungsvermittler, Bindemittel, Konsistenzgeber, Emulgator, Dispergator, Schutzkolloid, Weichmacher oder Trennmittel für sehr unterschiedliche Einsatzgebiete, als Bindemittel für keramische Massen, Schlichtemittel, Flockungsmittel, Klebstoffkomponente, zur Verminderung des Fließwiderstands wässriger Flüssigkeiten, als Stärkeersatz sowie zur Herstellung von Filmen und Folien verwendet (Römpp Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

Polyvinylalkohole werden technisch durch Verseifung von Polyvinylacetat hergestellt und haben die Gruppierung

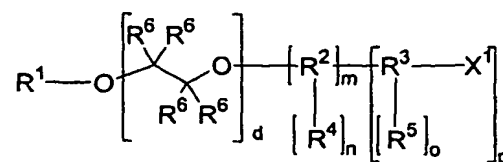


als Grundbausteine der Makromoleküle. Polyvinylalkohole werden hauptsächlich für folgende Anwendungsbereiche eingesetzt: Als Schutzkolloid, Emulgator, Bindemittel, für Schutzhäute und Klebstoffe, Appreturen, Schlichtemittel, Metallschutz-Überzüge, zur Herstellung von Salben und Emulsionen, wasserlöslichen Beuteln und Verpackungsfolien, Öl-, Fett- und Treibstoff-beständigen Schläuchen und Dichtungen, als Rasiercreme- u. Seifen-Zusatz, Verdickungsmittel in pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten, als künstliche Tränenflüssigkeit. Polyvinylalkohol kann zu wasserlöslichen Fasern, sogenannten Vinal-Fasern versponnen oder zu Schwämmen verschäumt werden. Als reaktive Polymere, die über die sekundäre Hydroxy-Gruppen chemisch breit variiert (acetalisiert, verestert, verethert oder vernetzt) werden können, dienen Polyvinylalkohole als Rohstoffe für die Herstellung von z. B. Polyvinylacetalen (z. B. Polyvinylbutyrale) (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

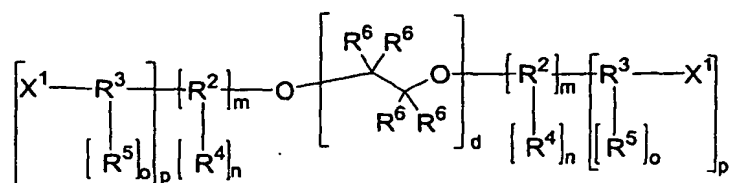
Polyvinylacetat-Polyethylenglycol-Blockcopolymere können bislang nur über eine photochemisch induzierte radikalische Polymerisation hergestellt werden (J. Huang, X. Huang, W. Hu, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 2101 – 2109.) Diese Art der Reaktionsführung ist nicht in den technischen Maßstab übertragbar.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch die Verwendung von neuen Initiatorsystemen über eine kontrollierte radikalische Polymerisation (DE10238659; JP2003137917; M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 330-333) über einen Prozeß, der sich in den technischen Maßstab übertragen läßt, neue Polyvinylester-Blockcopolymere erhalten werden können. Desweiteren können aus diesen Polyvinylester-Blockcopolymeren Polyvinylalkohol-Blockcopolymere hergestellt werden, die sich hervorragend als wasserlösliche Filme, biologisch abbaubare und wasserlösliche Polymere, Detergentien, Klebstoffkomponente und Emulgator eignen.

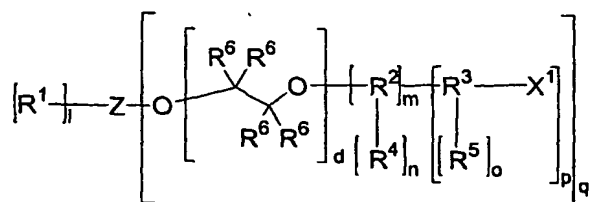
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylestern enthaltend mindestens einen Initiator der Formel I, Ia oder Ib, mindestens eine Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens einem Additiv der Formel III:



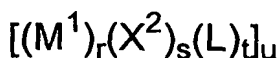
Formel I



Formel Ia



Formel Ib



Formel II



Formel III

worin:

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, oder ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, oder ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist,

welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

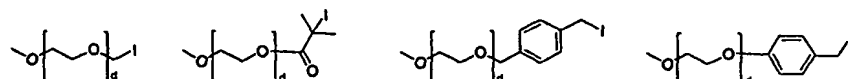
- 5 X^1 jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und
- R^1 gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- 15 R^2 gleich oder verschieden ist und eine verbrückende $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiiierenden Einheit [R^3-X^1] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R^3 gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- R^4 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- 20 R^5 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- R^6 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Wasserstoff und Methyl bedeutet, und
- 25 d gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und eine Zahl zwischen 5 und 100000 bedeutet, und
- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- 30 n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- 35 p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

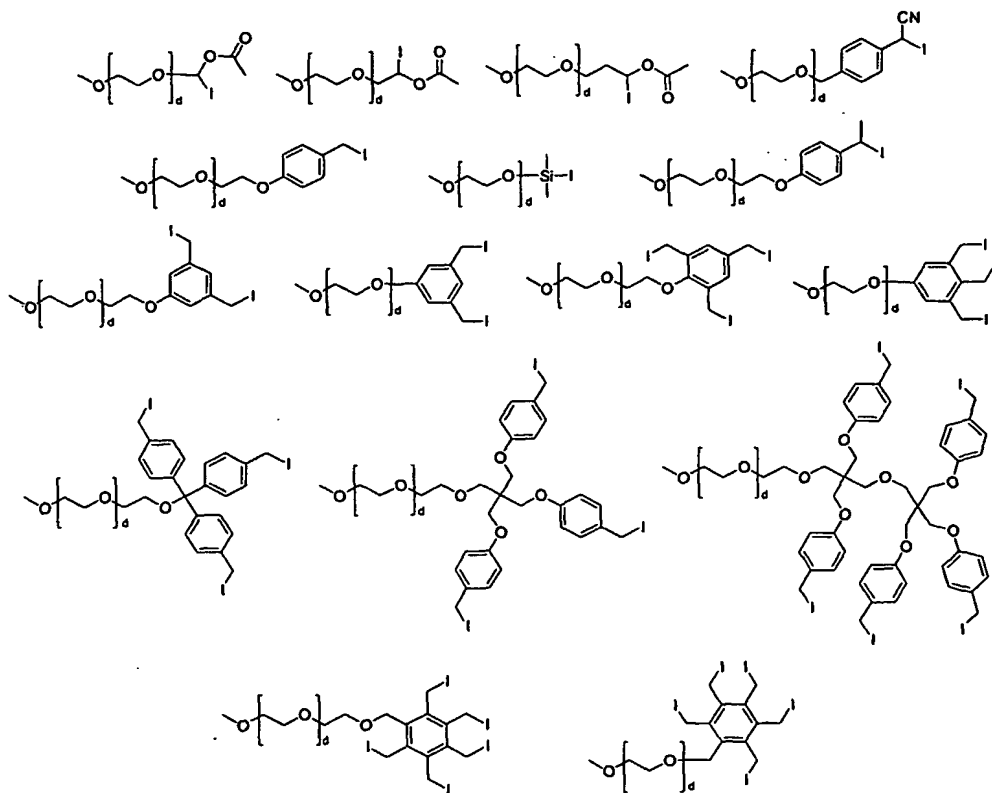
- M¹ jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- 5 X² jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und
- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xylyl, Indenyl, Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger
- 10 Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- 15 r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- 20 t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M² gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder
- 25 N ist, und
- R⁷ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- 30 v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.
- 35 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste C₁–C₂₀–Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, C₁ – C₂₀ – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl,

Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, $C_1 - C_{20}$ - Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl, $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, $C_1 - C_{20}$ - Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, $C_6 - C_{20}$ -Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, $C_1 - C_{20}$ -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, $C_6 - C_{20}$ -Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, $C_7 - C_{20}$ -Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Di-i-propylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, $C_7 - C_{20}$ -Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, $C_7 - C_{20}$ -Aryloxyalkyl, besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxymethyl, p-Phenoxymethyl, $C_{12} - C_{20}$ -Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphenyl, $C_5 - C_{20}$ -Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinoliny, Isochinoliny, Acridinyl, Benzochinoliny oder Benzoisochinoliny, $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, $C_8 - C_{20}$ -Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, $C_8 - C_{20}$ -Arylalkinyl, besonders bevorzugt o-Ethinylphenyl, m-Ethinylphenyl oder p-Ethinylphenyl, $C_2 - C_{20}$ - heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer verbrückenden $C_1 - C_{20}$ - kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Cyclopentylen, Hexylen oder Cyclohexylen, $C_1 - C_{20}$ -Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl oder Cyclohexenyl, $C_1 - C_{20}$ -Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl, $C_1 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt o-Phenyl, m-Phenyl oder p-Phenyl, $C_1 - C_{20}$ - heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Oxycarbonyl, Carbonyloxy, Carbamoyl oder Amido verstanden.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:



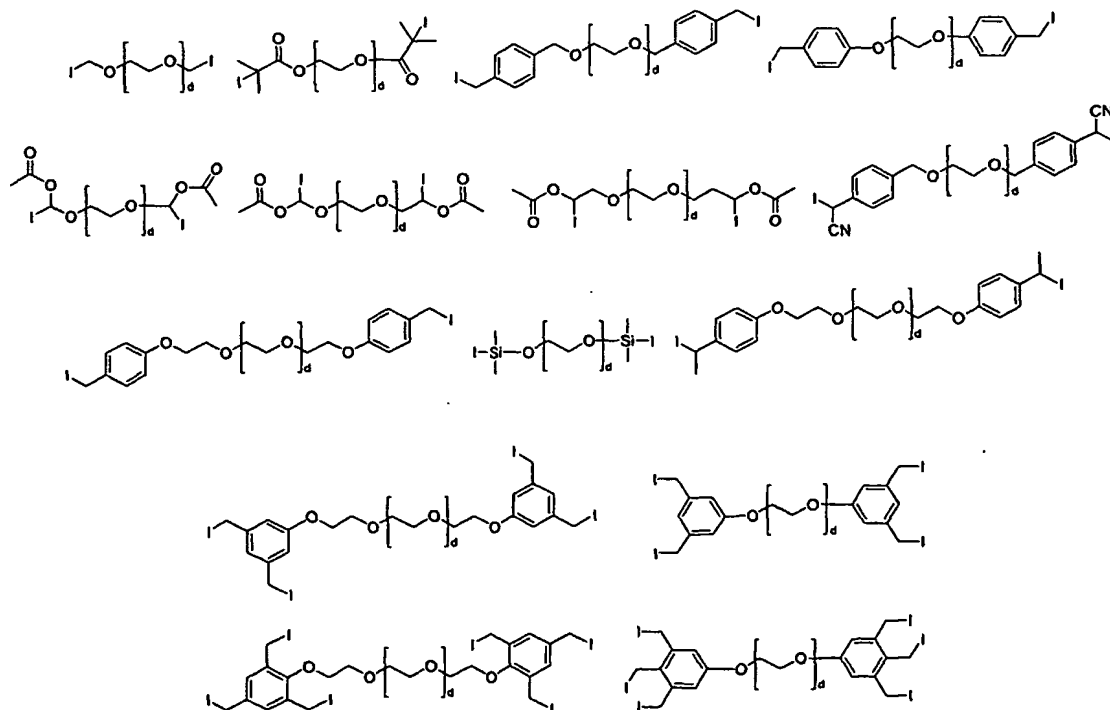


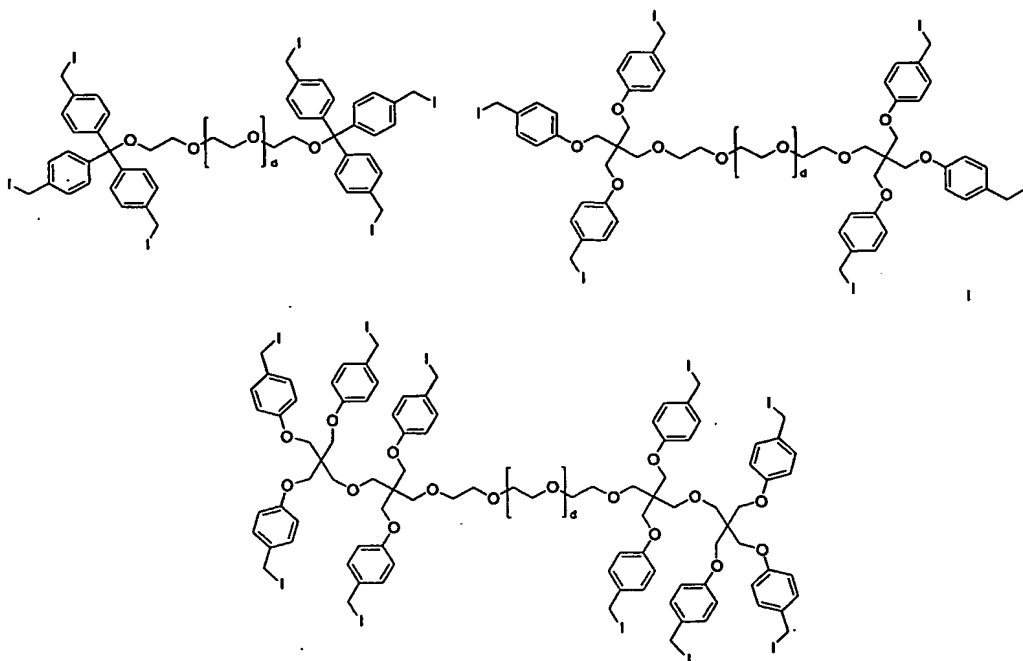
5

worin d die oben genannte Bedeutung hat.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel Ia sind:

10

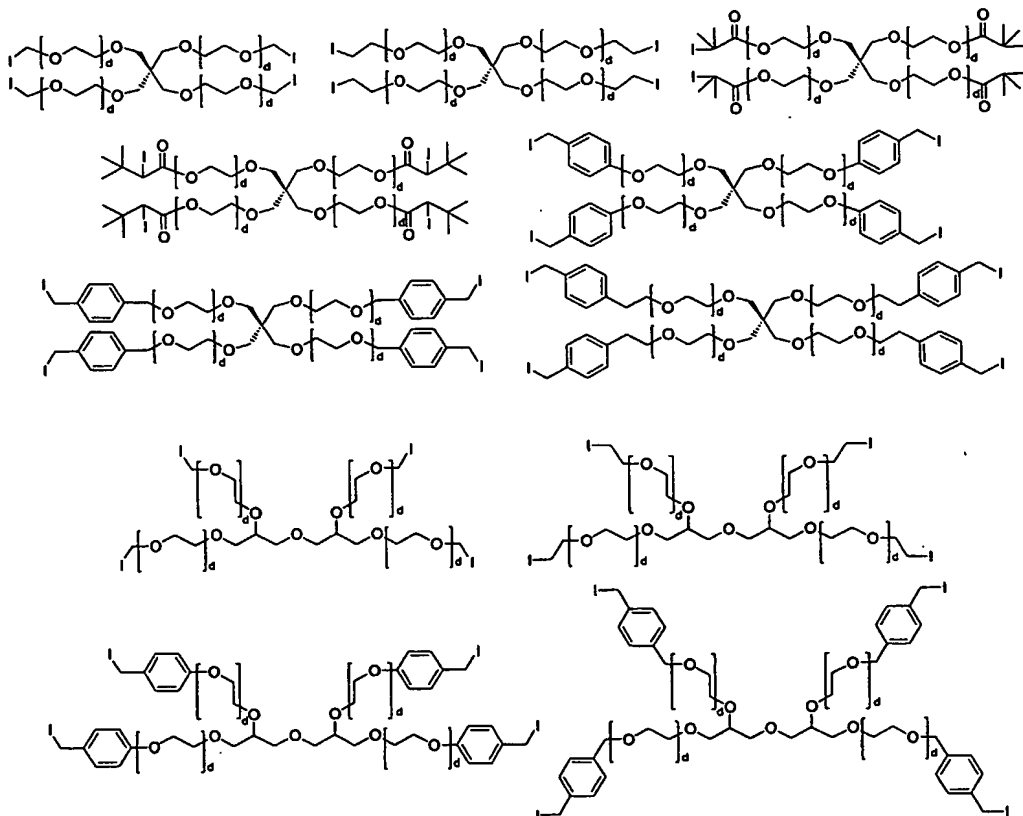




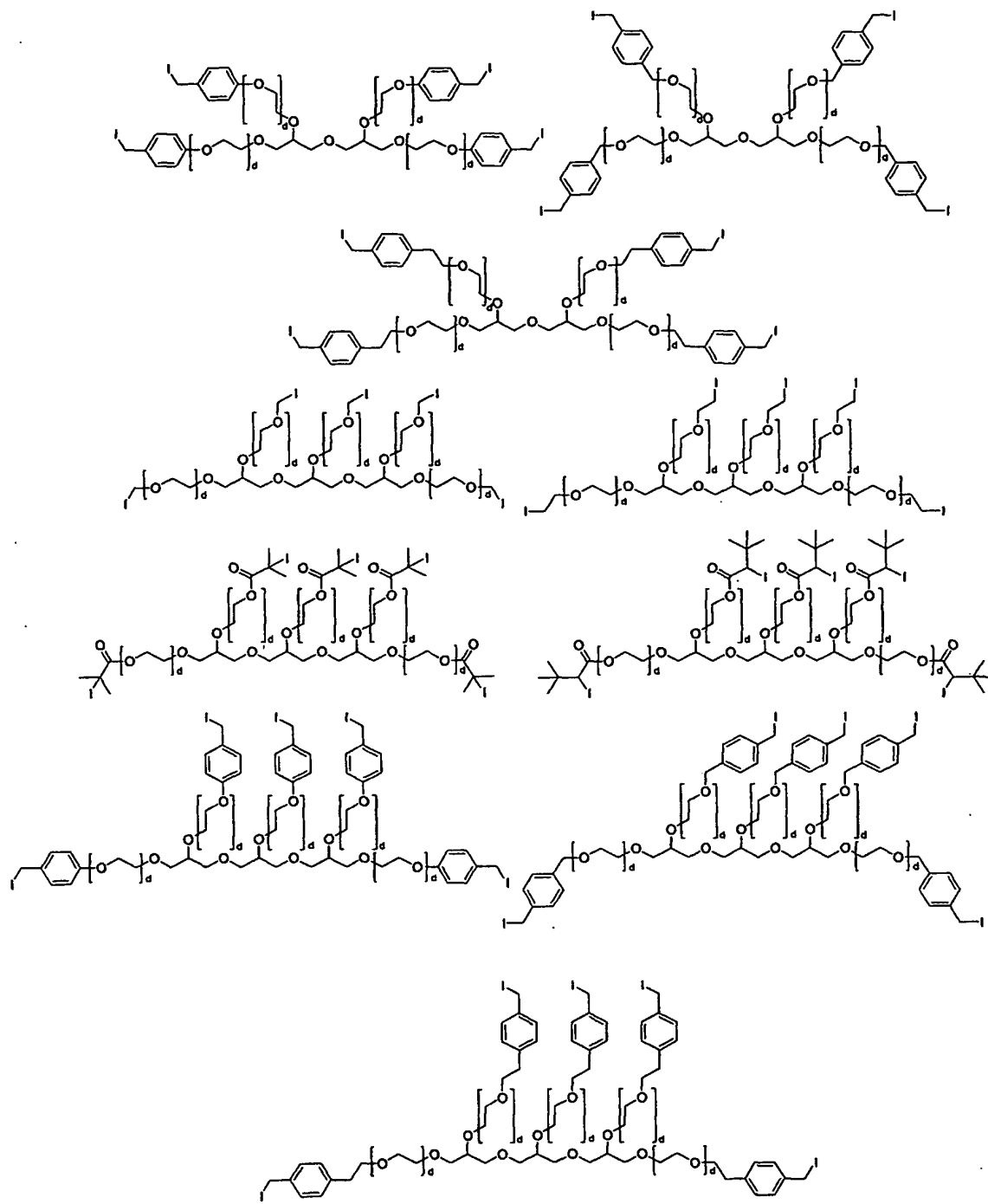
worin d die oben genannte Bedeutung hat.

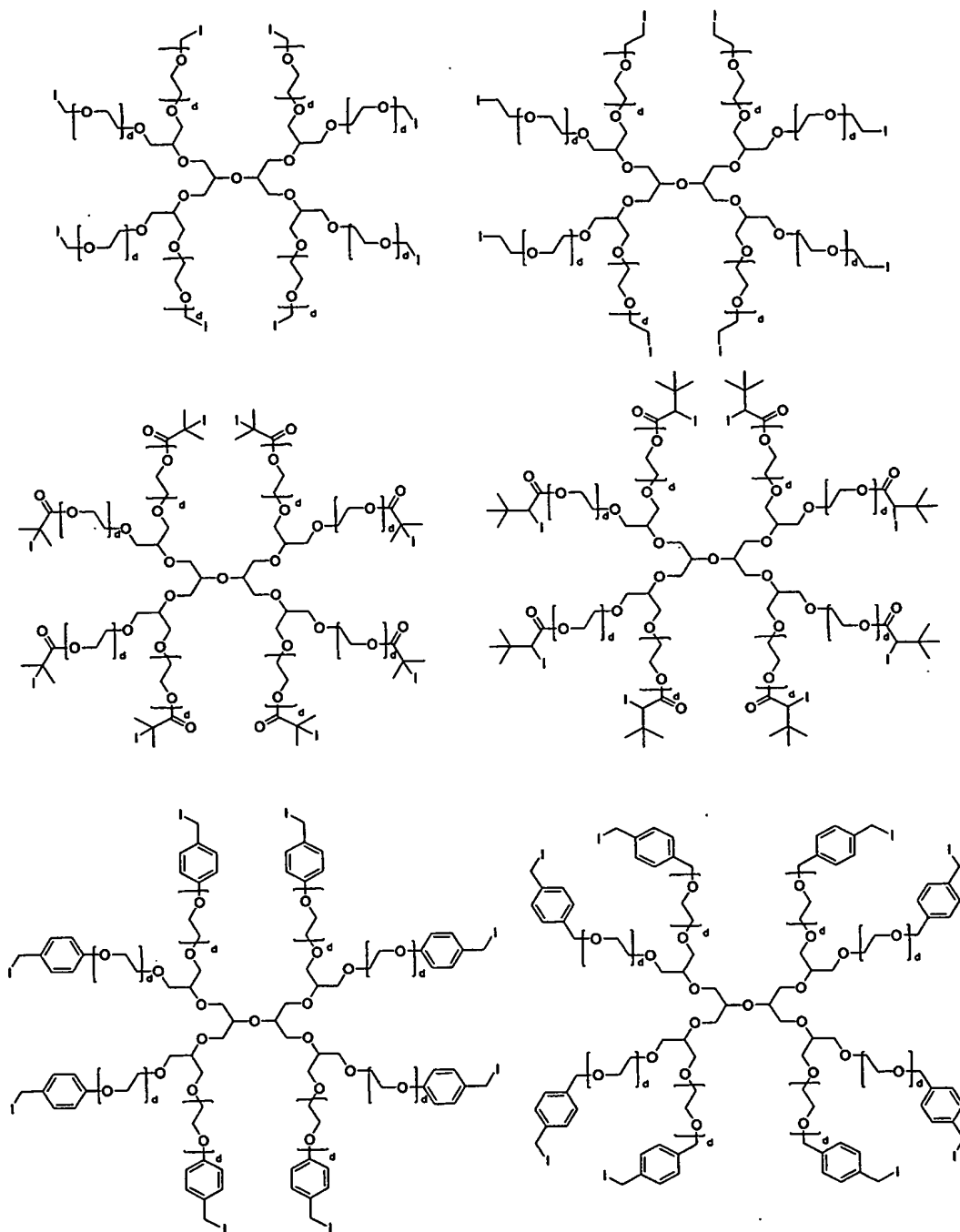
5

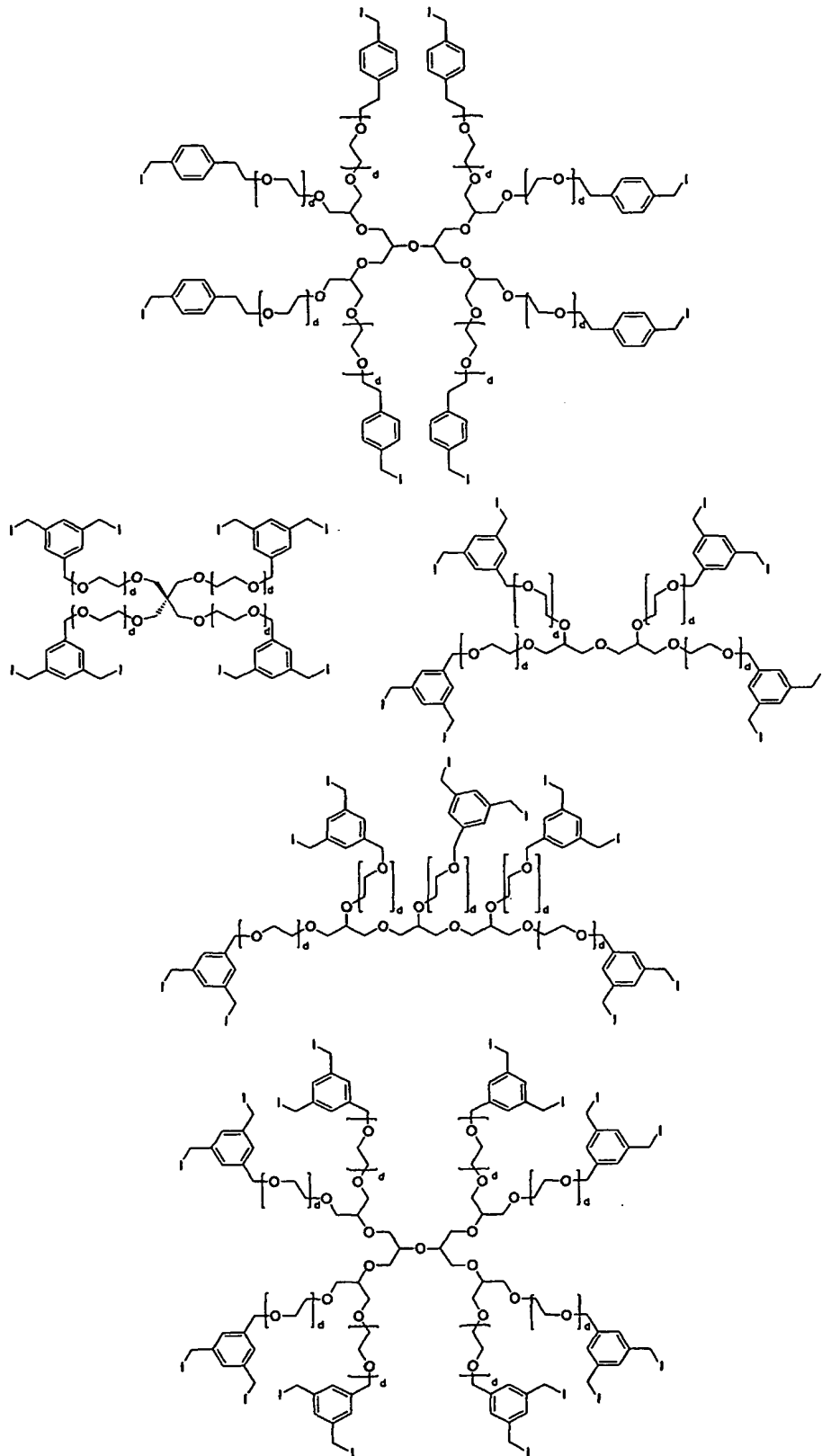
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel **1b** sind:



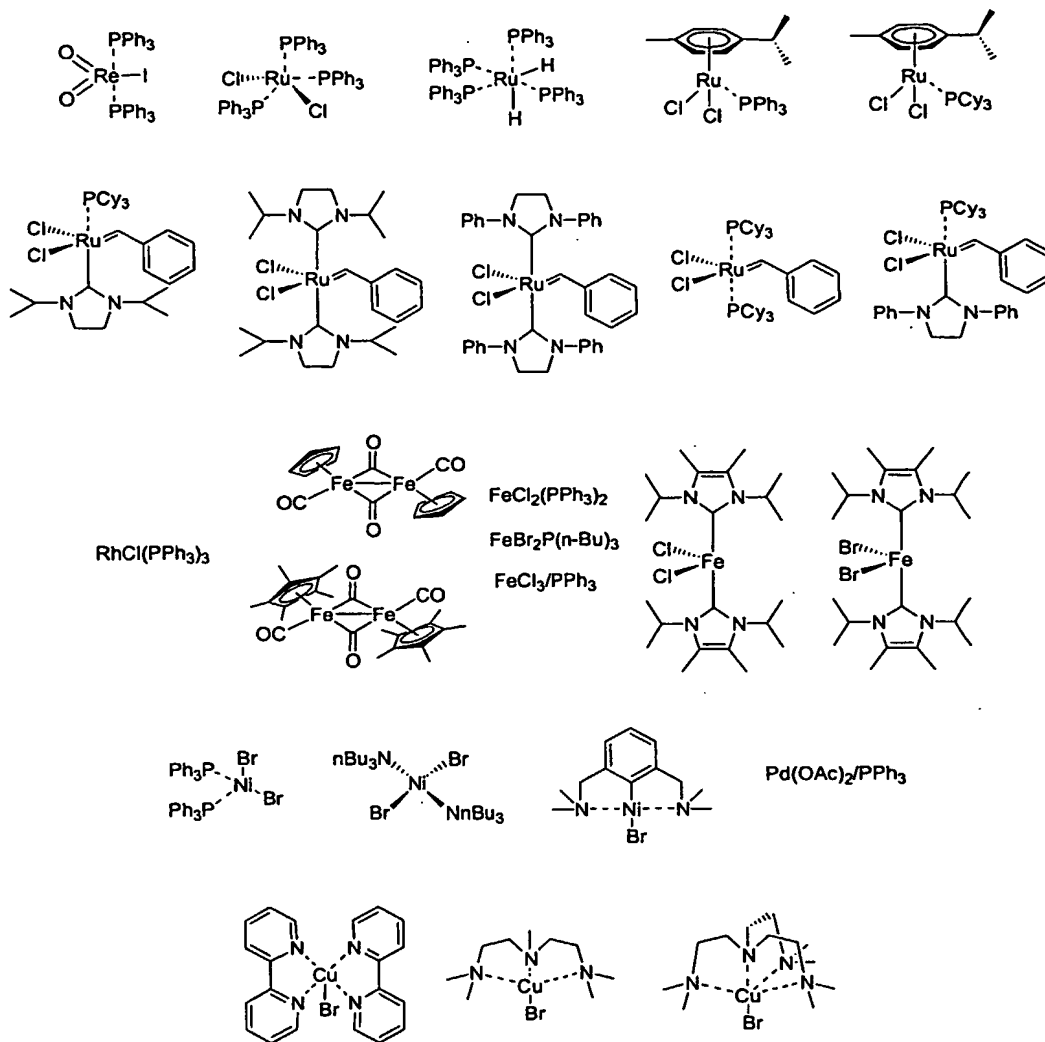
10







Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:



Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Additive der Formel III sind:

Al(OMe)₃; Al(OEt)₃; Al(O-*n*Pr)₃, Al(O-*i*Pr)₃, Al(O-*n*Bu)₃; Al(O-*s*Bu)₃; Al(O-*t*Bu)₃; MeAl(O-2,6-di-*t*butylphenyl)₂; Al(OPh)₃; Ti(OMe)₄; Ti(OEt)₄; Ti(O-*n*Pr)₄; Ti(O-*i*Pr)₄; Ti(O-*n*Bu)₄; Ti(O-*s*Bu)₄; Ti(O-*t*Bu)₄; LiOMe; LiOEt; LiO-*n*Pr; LiO-*i*Pr; LiO-*n*Bu; LiO-*s*Bu; LiO-*t*Bu; B(OMe)₃; B(OEt)₃; B(O-*n*Pr)₃; B(O-*i*Pr)₃; B(O-*n*Bu)₃; B(O-*s*Bu)₃; B(O-*t*Bu)₃; PPh₃; P-*t*Bu₃; Et₃N; *n*Bu₂NH.

Hierin bedeuten die Abkürzungen Me = Methyl, Et = Ethyl, *n*Pr = n-Propyl, *i*Pr = iso-Propyl, *n*Bu = n-Butyl, *s*Bu = sec-Butyl, *t*Bu = tert-Butyl und Ph = Phenyl

Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel I, Ia oder Ib mit einer Metallverbindung der Formel II erhalten. Bevorzugt ist eine Umsetzung bei der eine Metallverbindung der Formel II stöchiometrisch im Verhältnis zu den anwesenden radikalstartenden Halogenid-Gruppen X^1 eingesetzt wird. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des Initiatorsystems ein Additiv der Formel III zugegen sein, oder es kann gegebenenfalls ein Additiv der Formel III nachträglich eingebracht werden. Die Konzentration an Additiv der Formel III kann zwischen 0.001 und 100 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer betragen, besonders bevorzugt beträgt die Konzentration an Additiv der Formel III 0.01 und 20 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer. Die Herstellung des Initiatorsystems kann in Gegenwart eines oder mehrerer Lösungsmittel oder in Vinylestern, bevorzugt in Vinylacetat, oder in einem anderen flüssigen Monomer erfolgen.

Weiterer Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylestern unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Initiatorsystems, wobei unter Polymerisation sowohl die Homopolymerisation von Vinylestern, als auch die Copolymerisation von Vinylestern mit anderen Olefinen verstanden wird. Beispiele für andere Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylbornen, Norbornadien, Ethylbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Cyclopentadien, Tetracyclododecen oder Methylbornen, und polare Monomere wie Methacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Vinylacetat homopolymerisiert, oder Vinylacetat mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Styrol, Norbornen, Methacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Vinylacetat/Methylmethacrylat-Copolymere oder Vinylacetat/Methylmethacrylat/Styrol-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0.5 bis 2000 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in Emulsion, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Diphenylether, Ethylphenylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen oder aromatische

Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole und dergleichen, sowie Ethylacetat, Aceton, N,N-Dimethylformamid, Ethylencarbonat, Methanol, Ethanol, Propanol, i-Propanol oder Wasser. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylacetat-Blockcopolymeren bestehend aus einer Verbindung der Formeln I, Ia oder Ib, Cyclopentadienyleisendicarbonyl dimer (Formel II) und Aluminiumtriisopropoxid (Formel III).

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere umfassend folgende Schritte:

- (A) Umsetzung von mindestens einer Verbindung der Formel I, Ia oder Ib mit mindestens einer Metallverbindung der Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Additives der Formel III:
- (B) Einengen des Reaktionsgemisches aus Schritt A) zur Entfernung von Restmonomer und Lösungsmitteln, und
- (C) Auflösen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n),
- (D) gegebenenfalls Oxidation des in der Mischung befindlichen Katalysators durch Rühren in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Zugabe von Oxidationsmitteln,
- (E) gegebenenfalls Abtrennung der bei der Oxidation in Schritt D) entstandenen Reaktionsprodukte,
- (F) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Polymerlösung zu einem oder mehreren unpolaren aprotischen Lösungsmittel(n) und Abtrennung des überstehenden Lösungsmittel und gegebenenfalls Trocknung des erhaltenen Polymeren,
- (G) gegebenenfalls erneutes Lösen des aus Schritt F) erhaltenen Polymeren in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n),
- (H) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Lösung aus Schritt G) zu Wasser oder zu einer wäßrigen Lösung einer Säure oder einer wäßrigen Lösung einer Base, gegebenenfalls unter Rühren und Kühlung,
- (I) Isolierung des ausgefallenen Polymers, vorzugsweise durch Filtration oder Abdekantieren, gegebenenfalls Waschen des Polymers mit Wasser oder einer der unter Schritt H) genannten Flüssigkeiten,
- (J) Gegebenenfalls Wiederholung der Schritte G), H) und I)
- (K) Trocknung des Polymeren.

Bei den in Schritt C) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei dem in Schritt D) eingesetzten Oxidationsmitteln handelt es sich insbesondere um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Calciumperoxid, tert-Butylhydroperoxid, oder m-Chlorperbenzoesäure, wobei die Zugabe des Oxidationsmittels entweder als Substanz oder in Lösung erfolgen kann.

Bei den in Schritt F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich insbesondere um aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt um n-Pentan, n-Hexan, Isohexan oder n-Heptan.

Bei den in Schritt G) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt H) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt H) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylenetetramin.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgereinigte Polymer ist farblos und enthält kein Lösungsmittel und kein restliches Monomer.

5 Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Schritte A) und B) wie zu vor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß Schritt C) in Aceton, Toluol und/oder Methanol, Ausfällung des Polymeren gemäß Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymers in Aceton gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer anorganischen Säure gemäß Schritt H), Isolierung des ausgefallenen Polymers und Waschen des Polymers mit Wasser und nachfolgende Trocknung des Polymers.

15 Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Schritte A) und B) wie zuvor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß Schritt C) in Aceton, Ausfällung des Polymeren gemäß Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymers in Aceton gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer 1 molaren Salzsäure gemäß Schritt H), Isolierung des ausgefallenen Polymers und Waschen des Polymers mit Wasser und nachfolgende Trocknung des Polymers.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Umsetzung der wie oben hergestellten Polyvinylester-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere zu Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockcopolymeren umfassend folgende Schritte:

- 25
- L) Auflösen des Polymers aus Schritt K) in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln,
 - M) Zutropfen der Lösung aus L) zu einer Lösung einer Säure oder einer Lösung einer Base in einem oder mehreren wäßrigen oder einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n), gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
 - 30 N) Reaktion des Gemisches aus M) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
 - O) Isolierung des Polymers durch Filtration des Gemisches aus N),
 - P) Waschen des Polymers mit einem organischen Lösungsmittel, und
 - 35 Q) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt L) und P) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon,

(iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt M) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt M) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethylendiamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylenetetramin. Bei den in Schritt M) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, sowie um Wasser.

Über die Reaktionsdauer in Schritt N) läßt sich der Verseifungsgrad des Polymers einstellen, eine kürzere Reaktionsdauer führt zu einem geringeren Verseifungsgrad, während eine längere Reaktionsdauer zu einer vollständigen Verseifung führt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt L) in Methanol und/oder Aceton, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen oder wäßrigen Lösung einer anorganischen Base gemäß Schritt M), Reaktion des Gemisches aus M) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt N) für eine bestimmte Dauer, Filtration der Suspension gemäß Schritt O) und Waschen des Polymers mit Methanol und/oder Aceton gemäß Schritt P) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt Q).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt L) in Methanol, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen Lösung von Natriumhydroxid (1 % NaOH in

Methanol) gemäß Schritt M), Reaktion des Gemisches aus M) bei 50°C gemäß Schritt N) für eine Stunde, Filtration der Suspension gemäß Schritt O) und Waschen des Polymers mit Methanol gemäß Schritt P) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt Q).

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Umsetzung der wie oben hergestellten Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere zu Polyvinylacetal-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere umfassend folgende Schritte:

- R) Auflösen des Polymers aus Schritt Q) in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure,
- S) Zutropfen der Lösung aus R) zu einem Keton oder einem Aldehyd, gegebenenfalls unter Rühren und Erhitzen,
- T) Reaktion des Gemisches aus S) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- U) gegebenenfalls Zugabe einer Säure und Reaktion des Gemisches für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- V) Isolierung des Polymers durch Filtration des Gemisches aus T) oder aus U) und Waschen des Polymers mit Wasser,
- W) gegebenenfalls Reinigung des Polymers durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu Wasser und Isolierung des Polymers, beispielsweise durch Filtration,
- X) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt R) und U) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure.

Bei den in Schritt S) eingesetzten Aldehyden und Ketonen handelt es sich vorzugsweise um Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal, Aceton, Diethylketon, Methyl-ethylketon oder Methyl-iso-butylketon.

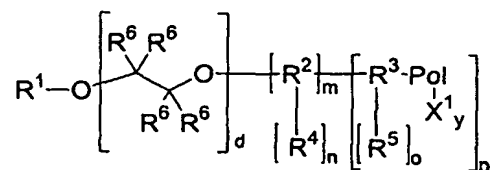
Bei den in Schritt W) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran,

Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

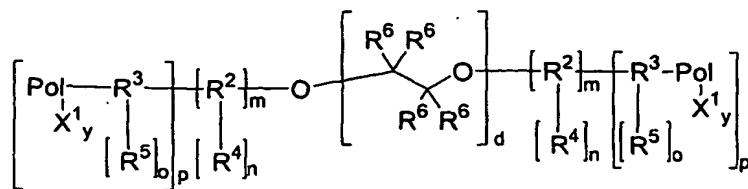
Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt R) in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure, Zutropfen der Lösung aus R) zu einem Keton oder einem Aldehyd gemäß Schritt S), Reaktion des Gemisches aus S) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt T) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls Zugabe von einer Säure, Filtration der Suspension aus T) oder aus U) und Waschen des Polymers mit Wasser gemäß Schritt V), gegebenenfalls Reinigung des Polymers durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu einem wäßrigen Lösungsmittel gemäß Schritt W) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt X).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt R) in 0.5 – 1%iger wäßriger Schwefelsäure, Zutropfen der Lösung aus R) zu Butyraldehyd gemäß Schritt S), Reaktion des Gemisches aus S) bei 50 - 55°C gemäß Schritt T) für zwei Minuten, Zugabe von 2 % konzentrierter Schwefelsäure und Rühren des Gemisches bei 50 – 55°C für eine Stunde gemäß Schritt U), Filtration der Suspension aus U) und Waschen des Polymers mit Wasser gemäß Schritt V), Reinigung des Polymers durch Auflösen in Methanol und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu Wasser gemäß Schritt W) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt X).

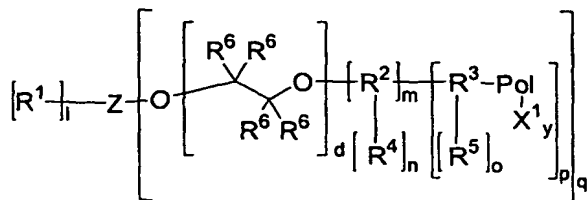
Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Blockcopolymere der Formeln IV, IVa und IVb, welche durch die oben genannten Reaktionen hergestellt werden:



Formel IV



Formel IVa

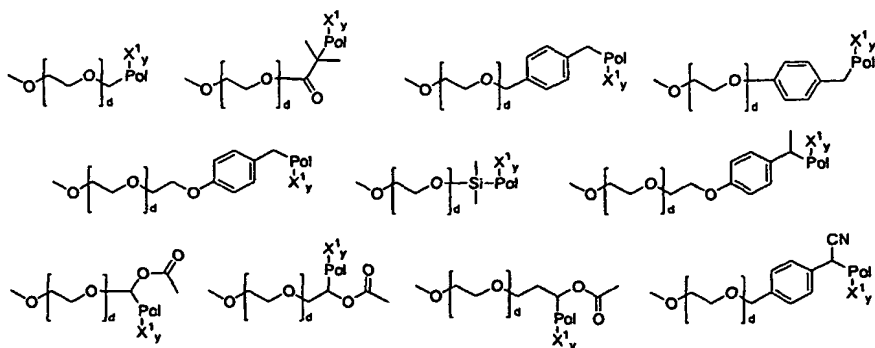


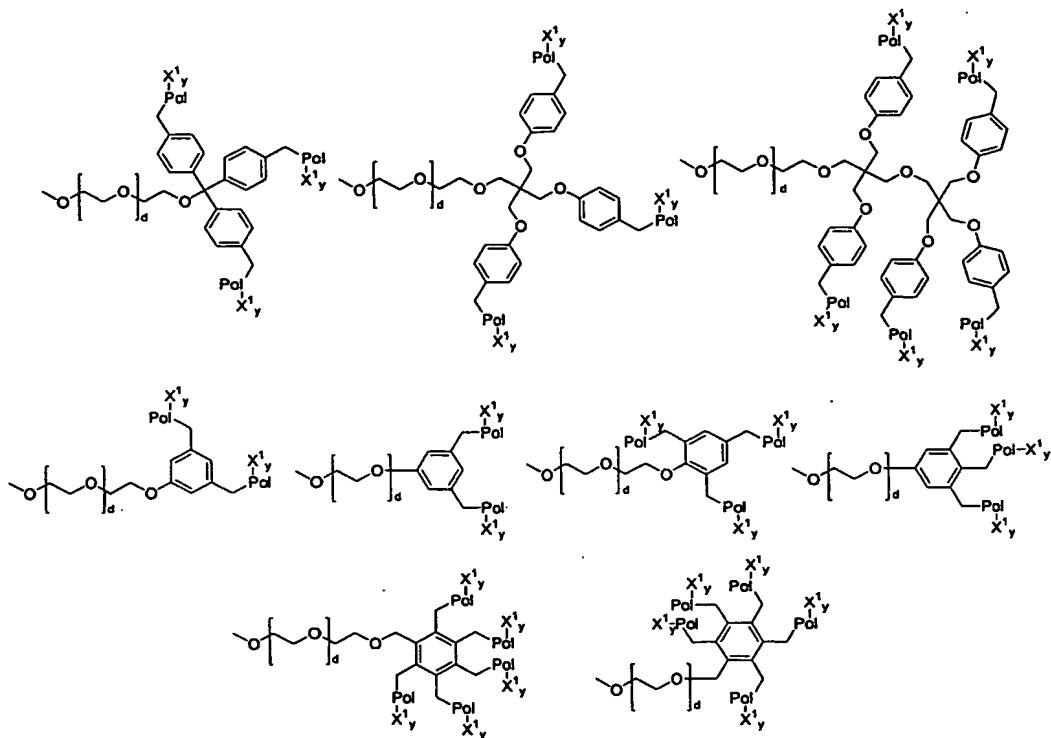
Formel IVb

worin

Z die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und
 $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6$ die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und
 d, l, m, n, o, p, q die gleiche Bedeutung haben wie oben beschrieben, und
 X^1 die gleiche Bedeutung hat wie oben beschrieben, und
 y gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist, und
 Pol für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylesters, besonders bevorzugt Polyvinylacetat, ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylalkohols oder ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylacetals, besonders bevorzugt Polyvinylbutyral steht.

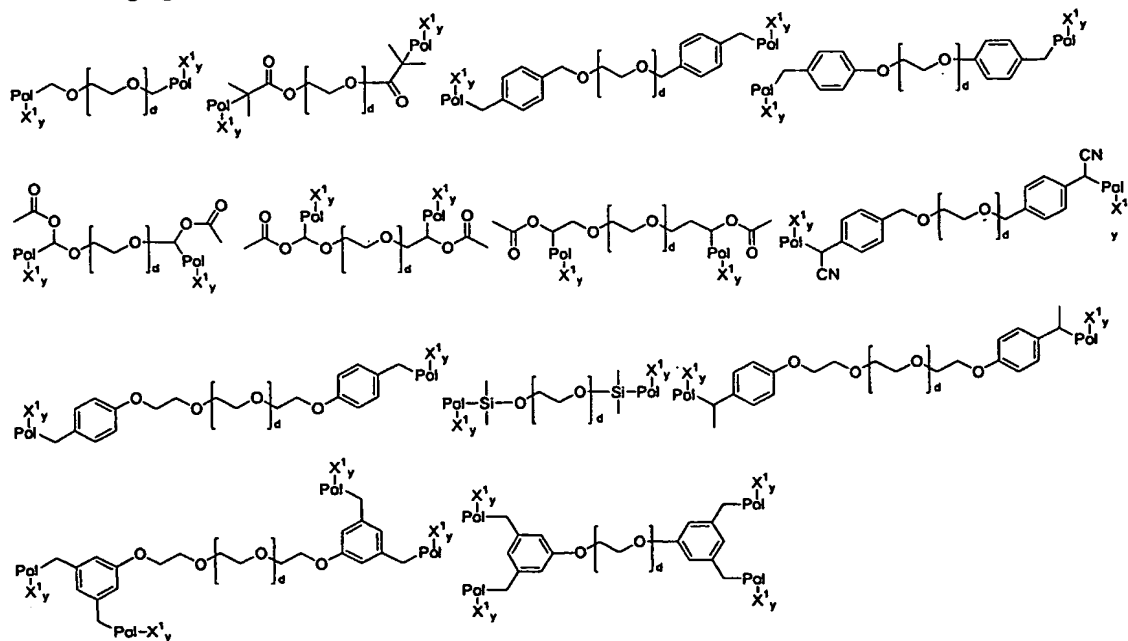
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Polymere der Formel IV sind:

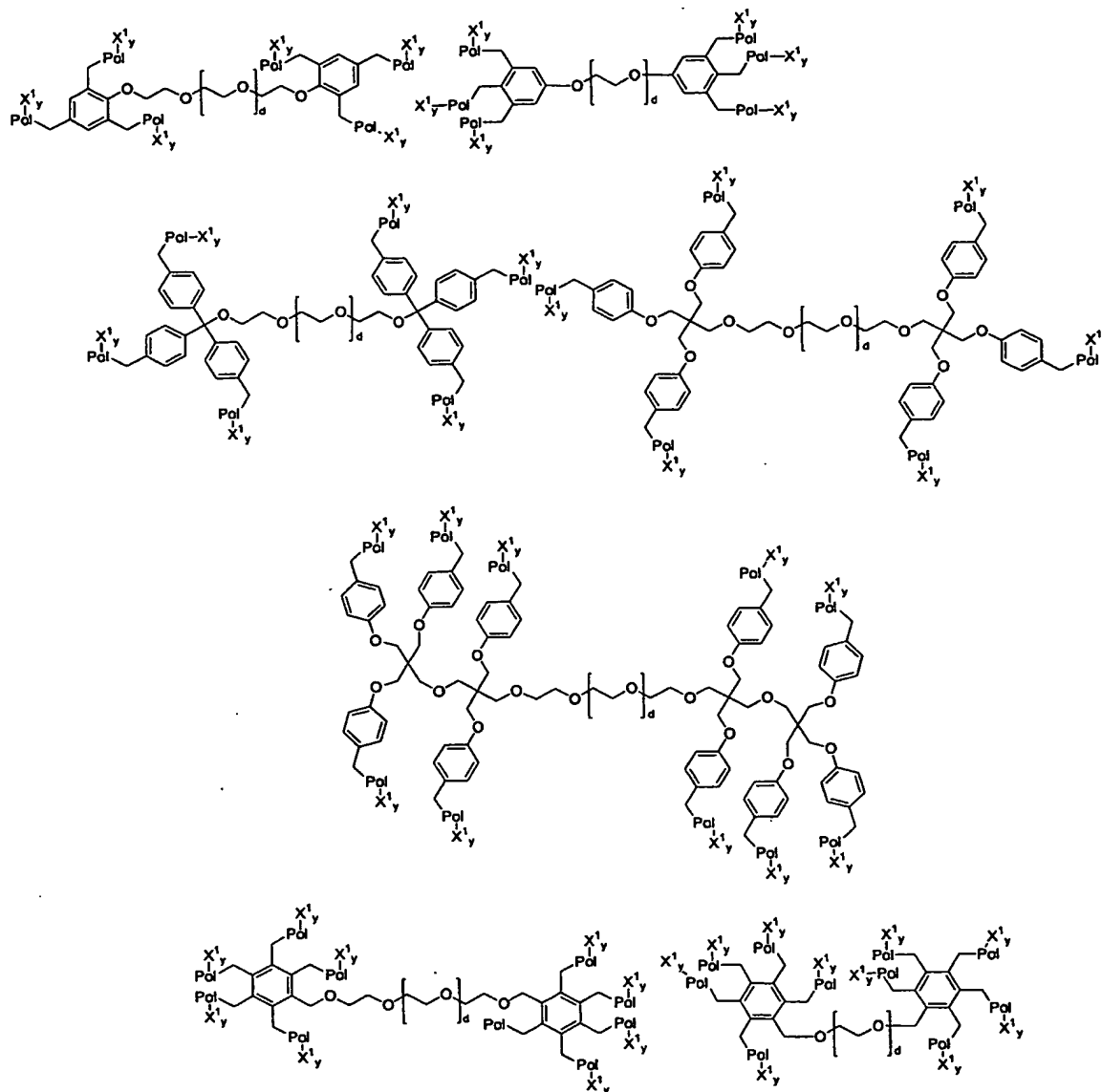




5 worin Pol, X^1 , d und y die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Polymere der Formel IVa sind:

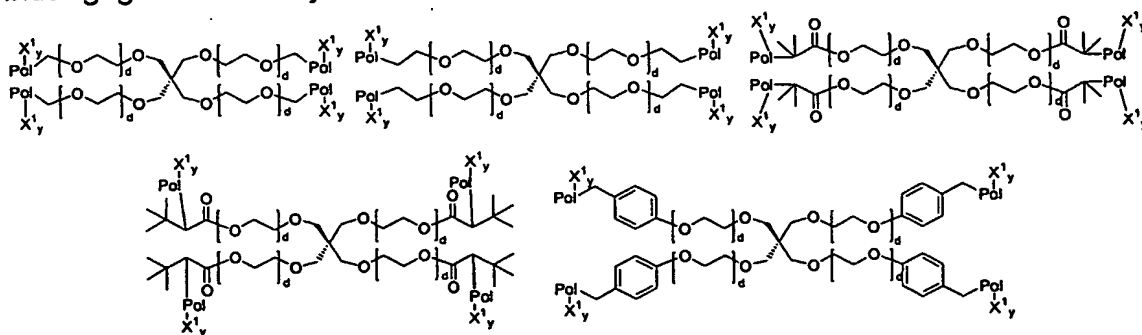




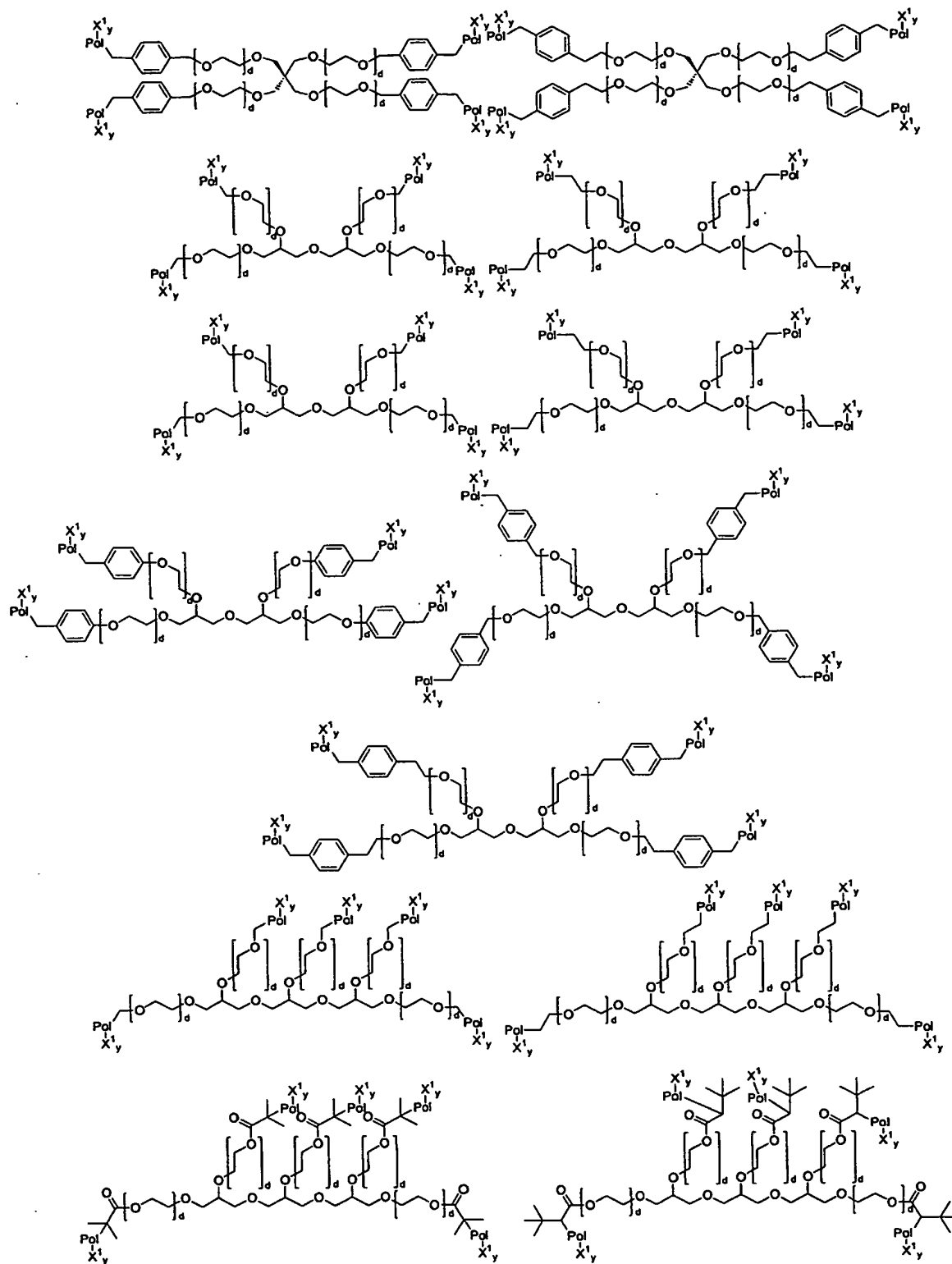
5

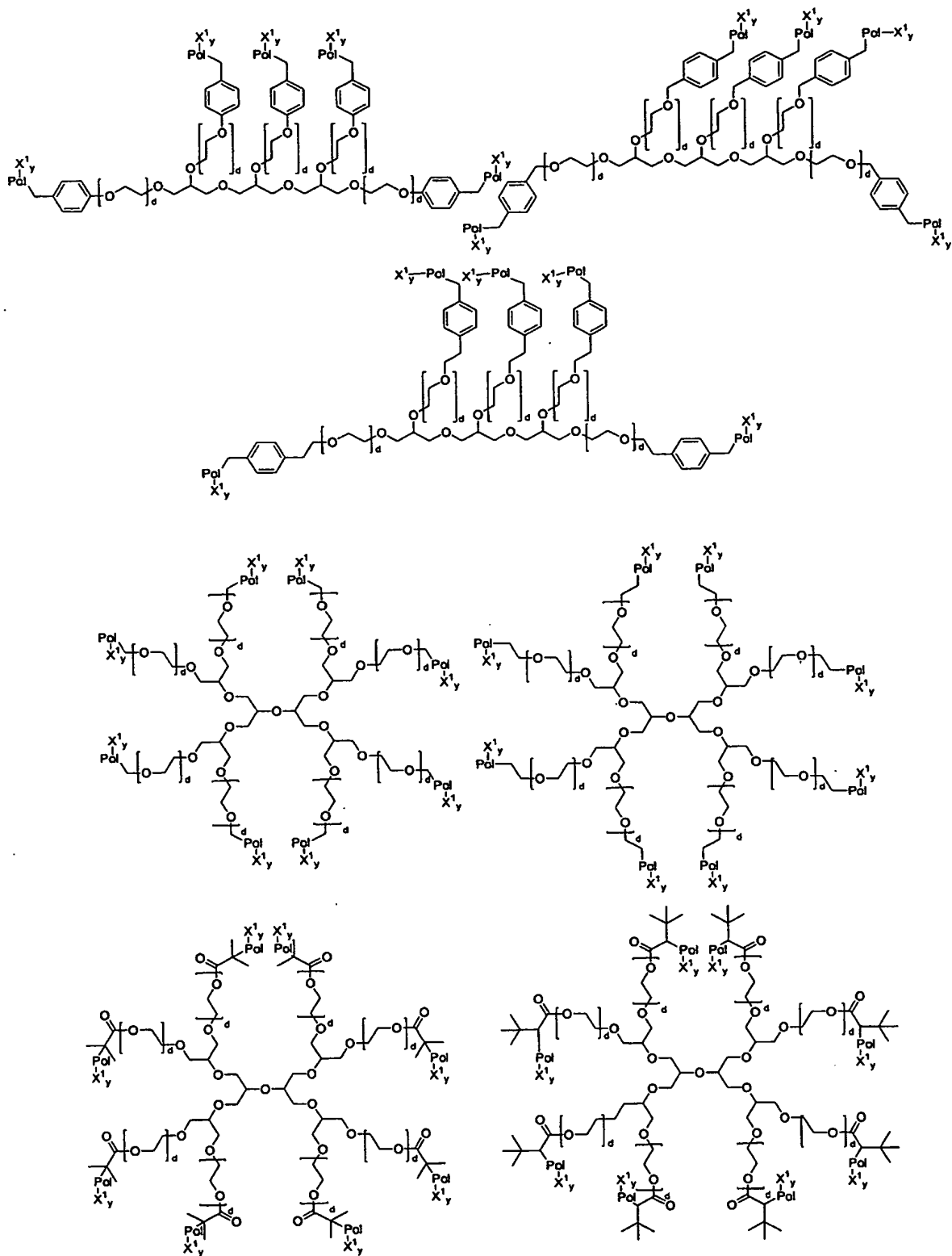
worin Pol, X^1 , d und y die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

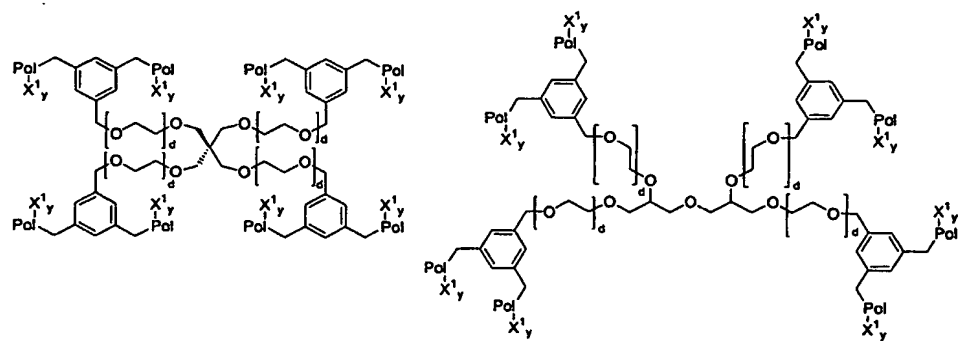
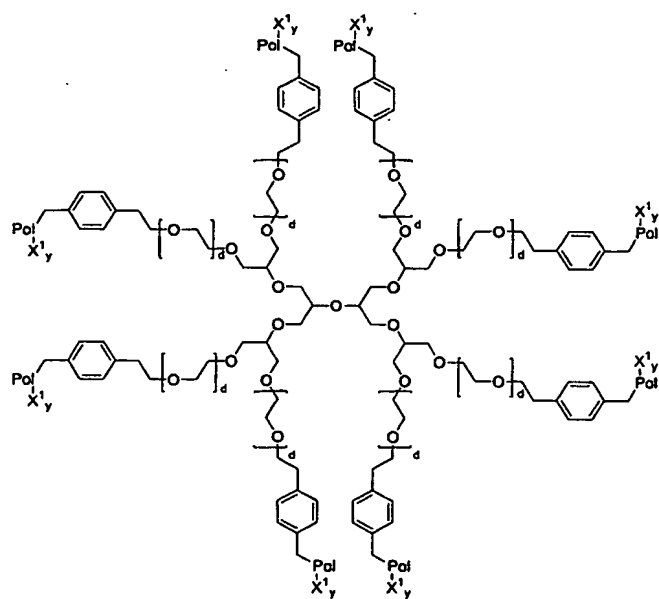
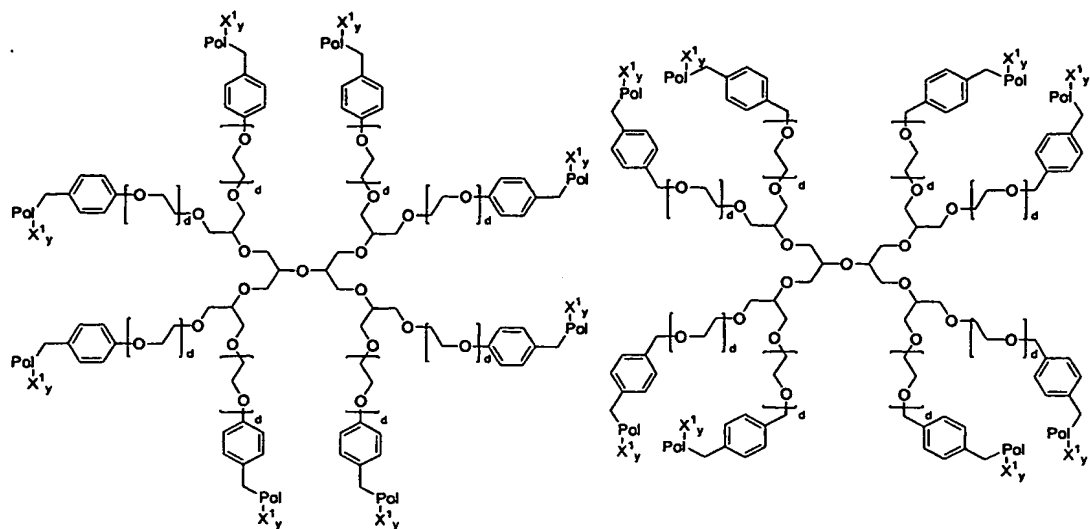
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Polymere der Formel IVb sind:

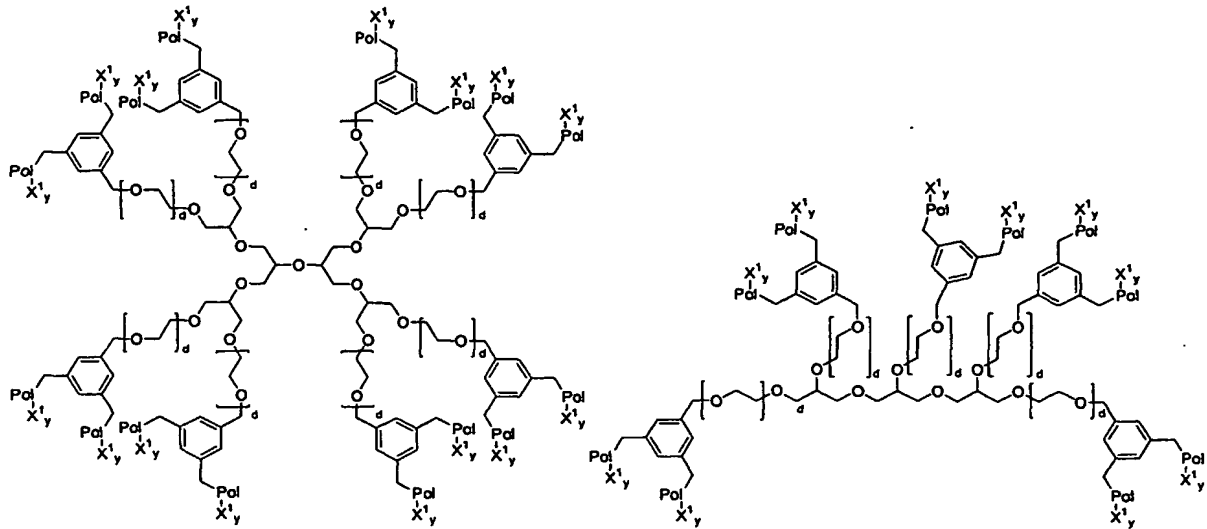


10









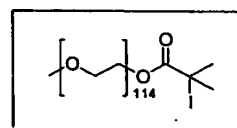
worin Pol, X^1 , d und y die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

- 5 Desweiteren können aus diesen Polyvinylester-Blockcopolymeren Polyvinylalkohol-Blockcopolymere hergestellt werden, die sich hervorragend als wasserlösliche Filme, biologisch abbaubare und wasserlösliche Polymere, Detergentien, Klebstoffkomponente und Emulgator eignen.
- 10 Die Polyvinylester-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere der Formel IV, IVa und IVb eignen sich besonders gut als Additive für Kraftstoffe und Motoröle, als Additive für Beton, als Additive bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Schmiermittel, als Lackkomponente und als Hochleistungskunststoffe.
- 15 Die Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere der Formel IV, IVa und IVb eignen sich besonders gut als wasserlösliche Filme, biologisch abbaubare und wasserlösliche Polymere, Detergentien, Klebstoffkomponente und Emulgator.
- 20 Die Polyvinylacetal-Polyalkylenglycol-Blockcopolymere der Formel IV, IVa und IVb eignen sich besonders gut als Komponente für Primer und Beschichtungsmaterialien, insbesondere für den Korrosionsschutz von Metallen in Wash-Primern (Haftgrundmittel). zur elektrischen Isolierung von Magnetdrähten, für die Herstellung von Verbundglasfolien, als Lackrohstoffe, als Haftgrundmittel, für Textilbeschichtungen, für Klebstoffe und wieder abziehbare Beschichtungen.
- 25 Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert. Das Polyethylenglycol-Sternpolymer, das in Beispiel 3 verwendet wird, wurde von Nektar Therapeutic, ehem. Shearwater Polymers (Nektar Therapeutics, P.O. Box 2324, Birmingham, AL 35201, U.S.A.) bezogen. Die Abkürzung PVAc bedeutet Polyvinylacetat, PVOH Polyvinylalkohol und PVB Polyvinylbutyral.

Beispiel 1:

2-Iod-2-methyl-propionsäure-(ω -methoxy-polyethylenglycol)ester

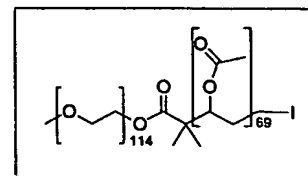


In einem 500 ml Rundkolben werden 21.5 g (4.3 mmol) Polyethylenglycolmonomethylether ($M = 5000$ g/mol) in 100 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei 0°C werden 0.435 g (4.3 mmol) Triethylamin und dann 1 g 2-Iod-2-methylpropionsäurechlorid (D. N. Harpp et al., *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 3420-3427.) zugetropft. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, und dann mit 100 ml Wasser und 50 ml 2 M NaOH gewaschen. Nach Trocknung über Magnesium-sulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei das Produkt als weißer Feststoff erhalten wird. Ausbeute: 19.34 g (3.7 mmol, 87 %). ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.62$ (m, ca. 520 H, PEG), 3.36 (s, 3H, PEG-OMe), 2.15 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Beispiel 2:

Polymerisation von Vinylacetat mit dem Initiator

Beispiel 1

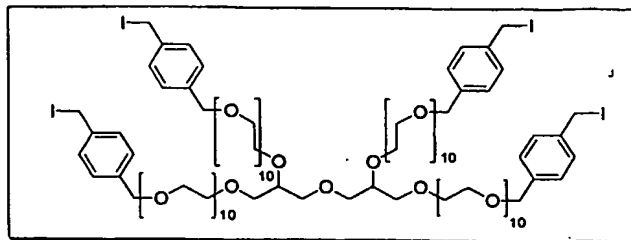


In einen 100 ml Rundkolben werden nacheinander unter Argon folgende Reagenzien gegeben: 85 mg (0.24 mmol) Cyclopentadienyldicarbonylisen(I)-dimer, 2.0 ml Anisol, 4.42 ml (48 mmol) Vinylacetat, 2.5 g (0.48 mmol) 2-Iod-2-methyl-propionsäure-(ω -methoxy-polyethylenglycol)ester und 0.96 ml (0.24 mmol, $c = 0.25$ mol / l in Anisol) Aluminiumtriisopropoxid. Die Lösung wird 18 Stunden bei 70°C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel und restliches Monomer bei 70°C im Vakuum entfernt. Das Produkt wird in 30 ml Methanol gelöst und über Alox 90 N filtriert. Es wird portionsweise mit noch 100 ml Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt als helles Pulver erhalten wird. Ausbeute: 3.0 g.

%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 4.85 (PVAc), 3.62 (PEG), 3.35 (PEG- OCH_3), 2.05 – 1.95 (PVAc), 1.90 – 1.63 (PVAc & $\text{OC(O)C(CH}_3)_2\text{PVAc}$) ppm. GPC: M_w = 11.000 g/mol, M_n = 8700 g / mol, M_w / M_n = 1.27. DSC: T_m = 54°C.

Beispiel 3:

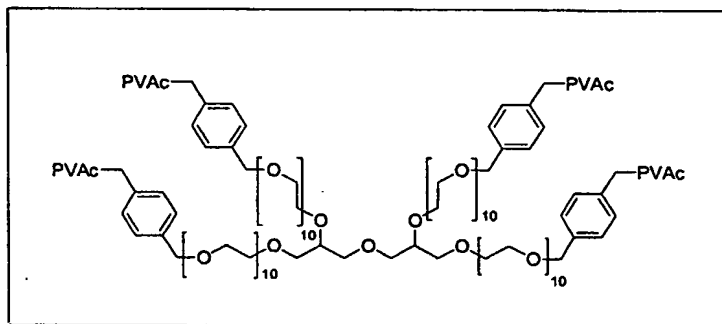
Tetrakis-p-iodmethylphenylmethyl-4-Star-PEG[10]



In einem 250 ml Rundkolben werden 11.1 g (80 mmol) Kaliumcarbonat vorsichtig ausgeheizt. Nach der Zugabe von 150 ml Dimethylformamid, 20 g (10 mmol) Tetrakis-hydroxy-4-Star-PEG[10] (M_w = 2000 Da, Nektar Therapeutics, # 0J000D04), und 28.6 g (80 mmol) 1,4-Bisiodmethylbenzol wird das Gemisch 72 h bei 120°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wird in 200 ml Dichlormethan und 100 ml 2 M Salzsäure aufgenommen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan / Methanol 1:1) gereinigt und als weißer, amorpher Feststoff erhalten. Ausbeute: 19.3 g (6.6 mmol, 66 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.07, 6.99 (2 x d, aromatische H), 4.63 (s, CH_2O) 4.36 (s, CH_2I) 3.71 – 3.53 (m, PEG) ppm.

Beispiel 4:

Polymerisation von Vinylacetat mit dem Initiator Beispiel 3 und Reinigung des Polymers Tetrakis-PVAc-methylphenylmethyl-4-Star-PEG[10]

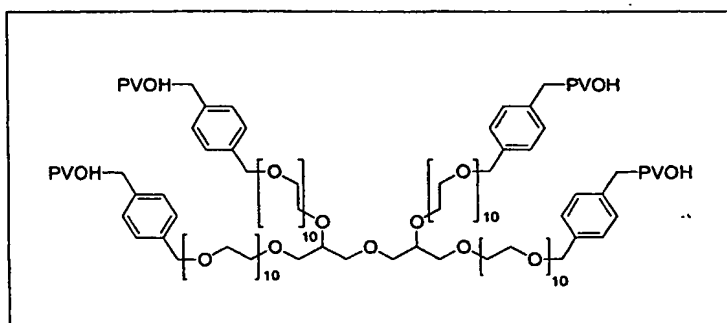


In einen 250 ml Rundkolben werden nacheinander unter Argon folgende Reagenzien gegeben: 0.71 mg (2.0 mmol) Cyclopentadienyldicarbonyl-eisen(I)-dimer, 20 ml Anisol, 88.8 ml (960 mmol) Vinylacetat, 2.92 g (1.00 mmol) Tetrakis-p-iodmethylphenylmethyl-4-Star-PEG[10] und 8 ml (2 mmol, c = 0.25 mol / l in Anisol) Aluminiumtriisopropoxid. Die Lösung wird vier Stunden bei 70°C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel und restliches Monomer bei 70°C im Vakuum entfernt. Das Reaktionsgemisch wird in 800 ml Aceton gelöst und zu 1.25 l n-Heptan zugegeben.

Man läßt eine Stunde absitzen und dekantiert das überstehende n-Heptan ab. Das so erhaltene dunkelbraune Polymer wird zwei Stunden im Vakuum getrocknet und erneut in 800 ml Aceton aufgenommen. Die dunkle Polymerlösung wird unter heftigem Rühren mit einem KPG-Rührer zu 2 l eines Eis / 2 M Salzsäure-Gemisches (1 kg Eis / 1 l 2M HCl) zugetropft. Das so erhaltene Polymer – Pulver wird abfiltriert, zwei mal mit je 250 ml Wasser neutral gewaschen und im Vakuum gefriergetrocknet. Das so erhaltene Polymer ist farblos und enthält kein Anisol mehr. Ausbeute: 37 g. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.93 - 4.81$ (PVAc), $3.67 - 3.51$ (PEG), $2.05 - 1.95$ (PVAc), $1.93 - 1.68$ (PVAc) ppm. GPC: $M_w = 37.000$ g/mol, $M_n = 32.000$ g/mol, $M_w / M_n = 1.16$. DSC: $T_m = 36^\circ\text{C}$.

Beispiel 5:

Herstellung von Tetrakis-PVOH-methylphenylmethyl-4-Star-PEG[10]



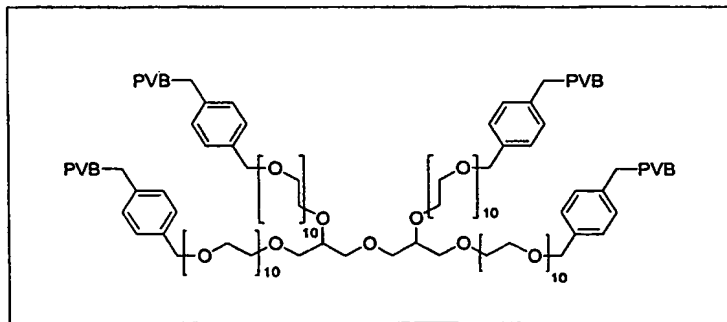
In einem 250 ml Rundkolben werden 50 ml einer 1%igen

methanolischen Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von 30 min. eine Lösung von 5 g Tetrakis-PVAc-methylphenylmethyl-4-Star-PEG[10] (Beispiel 4) in 100 ml Methanol zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch 30 min. gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.6 g. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz,

$[\text{D}_6]$ -DSMO): $\delta = 6.83, 6.65$ (2 x s, arom. H), $3.55 - 3.41$ (PEG), $4.65, 4.46, 3.89, 3.84, 3.31, 1.44 - 1.33$ (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC: $T_G = 45^\circ\text{C}$, $T_m = 154^\circ\text{C}$.

Beispiel 6:

Herstellung von Tetrakis-PVB-methylphenylmethyl-4-Star-PEG[10]



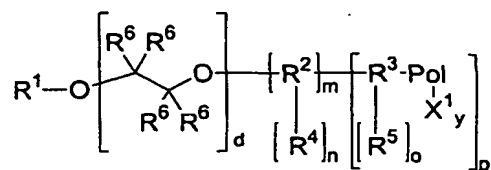
In einem 100 ml Rundkolben

werden 1.7 g n-Butyraldehyd vorgelegt, hierzu wird eine auf 65°C erhitzte Lösung von 2.5 g Tetrakis-PVOH-methylphenylmethyl-4-Star-PEG[10] (Beispiel 5) in 25 ml Wasser / 0.15 g konz. Schwefelsäure innerhalb von 2 min zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 0.5 g konz. Schwefelsäure zugegeben und eine

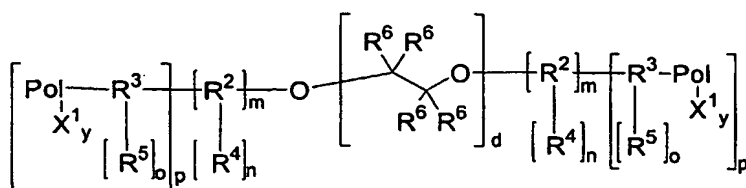
Stunde bei 55°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das Polymer wird in 25 ml warmem Methanol gelöst und die Lösung wird zu 100 ml Wasser gegeben. Das Polymer wird durch Filtration isoliert. Ausbeute: 4.2 g. ¹H-NMR (500 MHz, [D₆]-DSMO): δ = 6.87, 6.69 (2 x s, aromat. H), 3.59 – 3.40 (PEG), 4.69 (m, CH), 4.63, 4.41, 3.81, 3.55, 3.31, 1.44 – 1.21 (PVOH & Alkylgruppen) ppm.

Patentansprüche

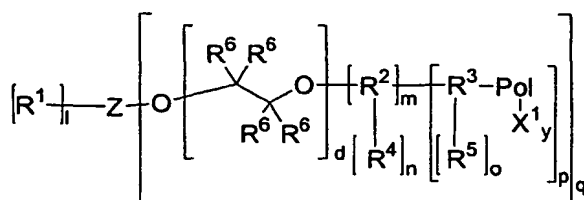
1. Polyvinylpolymer auf Basis der Formeln IV, IVa und IVb



Formel IV



Formel IVa



Formel IVb

worin

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, oder ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die

gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, oder ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

X^1 jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

R^1 gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

R^2 gleich oder verschieden ist und eine verbrückende $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiierenden Einheit [R^3-X^1] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und

R^3 gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

R^4 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

R^5 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

R^6 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Wasserstoff und Methyl bedeutet, und

d gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und eine Zahl zwischen 5 und 100000 bedeutet, und

l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und

p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

q eine ganze natürliche Zahl ist und für 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

y gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist, und

Pol für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylesters, ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylalkohols oder ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylacetals, besonders bevorzugt Polyvinylbutyral steht.

2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Polymer auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyvinylbutyral steht.

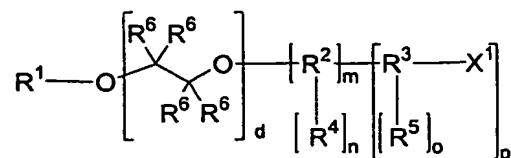
3. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Copolymer auf der Basis eines Polyvinylesters mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen steht.

4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Homo-Polymer auf der Basis von Polyvinylacetat steht.

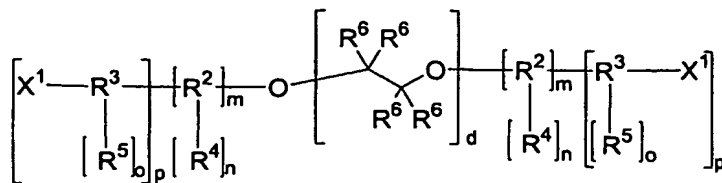
5. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen steht.

6. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5 als Klebstoffkomponente, Emulgator, Detergentien, Schmiermittel, Lackkomponente, zur elektrischen Isolierung von Magnetdrähten, für die Herstellung von Verbundglasfolien, als Haftgrundmittel, für Textilbeschichtungen, als Additiv für Kraftstoffe, Motoröle, Beton und in der Papierherstellung, zur Herstellung von wasserlöslichen Filmen und biologisch abbaubaren und wasserlöslichen Polymeren.

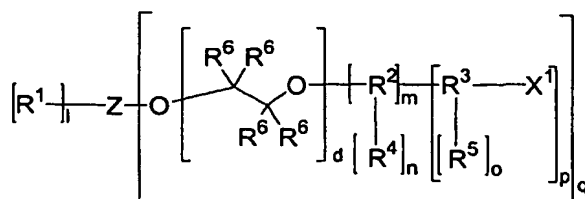
7. Initiatorsysteme, insbesondere zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5, enthaltend mindestens einen Initiator der Formel I, Ia oder Ib, mindestens eine Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens einem Additiv der Formel III:



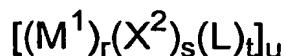
Formel I



Formel Ia



Formel Ib



Formel II



Formel III

worin:

Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, oder ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, oder ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin,

Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihdropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

5 X^1 jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

R^1 gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

10 R^2 gleich oder verschieden ist und eine verbrückende $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiierenden Einheit [R^3-X^1] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und

R^3 gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

R^4 gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

15 R^5 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

R^6 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Wasserstoff und Methyl bedeutet, und

20 d gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und eine Zahl zwischen 5 und 100000 bedeutet, und

l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

25 m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und

30 p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

q eine ganze natürliche Zahl ist und für 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

35 M^1 jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und

X^2 jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und

- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt ein kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toly, Mesityl, Xylyl, Indenyl, Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- 5 r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- 15 t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M^2 gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- 20 R^7 gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine $C_1 - C_{20}$ – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- 25 w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.
8. Verwendung eines oder mehrerer der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 7 zur
- 30 Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5.
9. Verfahren zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eines oder mehrere der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 7 eingesetzt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F290/00 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 2 367 290 A (HYDRO QUEBEC) 16 July 2003 (2003-07-16) page 3, line 20 - page 6, line 25 abstract; claims 1-24; example 1 -----	1-5
X	EP 0 760 379 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 5 March 1997 (1997-03-05) page 2, line 28 - page 3, line 58 abstract; claims 1-16; examples 1-23 -----	1-5
X	EP 0 527 410 A (BASF AG) 17 February 1993 (1993-02-17) page 2, line 33 - page 4, line 15 abstract; claims 1,2; examples 1-4 ----- -/--	1-5



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 September 2004

Date of mailing of the international search report

08.12.2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glomm, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/008230

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92/09639 A (BAUSCH & LOMB) 11 June 1992 (1992-06-11) page 6, line 10 - page 9, line 16 abstract; claims 1-37; examples 1-75 -----	1-5
X	US 5 089 570 A (HUTH HANS-ULLRICH ET AL) 18 February 1992 (1992-02-18) column 2, line 60 - column 4, line 21 abstract; claims 1-5; examples 1-7 -----	1-5

EP2004/008230

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1-5

polyvinyl polymers.

2. Claims 6-9

initiator systems for producing polyvinyl polymers.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/008230

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2367290	A	16-07-2003	CA 2367290 A1	16-07-2003
			WO 03063287 A2	31-07-2003
			CA 2471395 A1	31-07-2003
			EP 1466379 A2	13-10-2004

EP 0760379	A	05-03-1997	US 5731368 A	24-03-1998
			AT 175981 T	15-02-1999
			AU 702465 B2	25-02-1999
			AU 6441296 A	06-03-1997
			BR 9603609 A	19-05-1998
			CA 2184526 A1	02-03-1997
			DE 69601400 D1	04-03-1999
			DE 69601400 T2	10-06-1999
			DK 760379 T3	13-09-1999
			EP 0760379 A1	05-03-1997
			ES 2128143 T3	01-05-1999
			GR 3029693 T3	30-06-1999
			JP 3299121 B2	08-07-2002
			JP 9118728 A	06-05-1997
			ZA 9607386 A	10-03-1997

EP 0527410	A	17-02-1993	DE 4126826 A1	18-02-1993
			EP 0527410 A2	17-02-1993

WO 9209639	A	11-06-1992	AT 141620 T	15-09-1996
			BR 9107133 A	22-03-1994
			CA 2095046 A1	28-05-1992
			CN 1061978 A ,B	17-06-1992
			CN 1144226 A ,B	05-03-1997
			DE 69121581 D1	26-09-1996
			DE 69121581 T2	20-03-1997
			EP 0559784 A1	15-09-1993
			ES 2093245 T3	16-12-1996
			HK 1001563 A1	26-06-1998
			IE 914116 A1	03-06-1992
			JP 6503114 T	07-04-1994
			JP 3169381 B2	21-05-2001
			JP 2001233922 A	28-08-2001
			KR 191144 B1	15-06-1999
			SG 59956 A1	22-02-1999
			WO 9209639 A2	11-06-1992
			US 5177165 A	05-01-1993

US 5089570	A	18-02-1992	DE 3832877 A1	12-04-1990
			AT 98657 T	15-01-1994
			AU 617532 B2	28-11-1991
			AU 4176989 A	05-04-1990
			CA 1331814 C	30-08-1994
			DE 58906435 D1	27-01-1994
			EP 0363719 A2	18-04-1990
			ES 2047636 T3	01-03-1994
			JP 2133403 A	22-05-1990
			US 5126411 A	30-06-1992

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F290/00 C08F290/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA 2 367 290 A (HYDRO QUEBEC) 16. Juli 2003 (2003-07-16) Seite 3, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 25 Zusammenfassung; Ansprüche 1-24; Beispiel 1	1-5
X	EP 0 760 379 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 5. März 1997 (1997-03-05) Seite 2, Zeile 28 - Seite 3, Zeile 58 Zusammenfassung; Ansprüche 1-16; Beispiele 1-23	1-5
X	EP 0 527 410 A (BASF AG) 17. Februar 1993 (1993-02-17) Seite 2, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 15 Zusammenfassung; Ansprüche 1,2; Beispiele 1-4	1-5
	- / - -	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgedr.)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08. 12. 2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glomm, B

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008230

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 92/09639 A (BAUSCH & LOMB) 11. Juni 1992 (1992-06-11) Seite 6, Zeile 10 - Seite 9, Zeile 16 Zusammenfassung; Ansprüche 1-37; Beispiele 1-75</p> <p>-----</p>	1-5
X	<p>US 5 089 570 A (HUTH HANS-ULLRICH ET AL) 18. Februar 1992 (1992-02-18) Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 4, Zeile 21 Zusammenfassung; Ansprüche 1-5; Beispiele 1-7</p> <p>-----</p>	1-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/008230

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☒ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:
1-5

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-5

Polyvinylpolymere.

2. Ansprüche: 6-9

Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylpolymeren.

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA 2367290 A	16-07-2003	CA 2367290 A1	16-07-2003
		WO 03063287 A2	31-07-2003
		CA 2471395 A1	31-07-2003
		EP 1466379 A2	13-10-2004
EP 0760379 A	05-03-1997	US 5731368 A	24-03-1998
		AT 175981 T	15-02-1999
		AU 702465 B2	25-02-1999
		AU 6441296 A	06-03-1997
		BR 9603609 A	19-05-1998
		CA 2184526 A1	02-03-1997
		DE 69601400 D1	04-03-1999
		DE 69601400 T2	10-06-1999
		DK 760379 T3	13-09-1999
		EP 0760379 A1	05-03-1997
		ES 2128143 T3	01-05-1999
		GR 3029693 T3	30-06-1999
		JP 3299121 B2	08-07-2002
		JP 9118728 A	06-05-1997
		ZA 9607386 A	10-03-1997
EP 0527410 A	17-02-1993	DE 4126826 A1	18-02-1993
		EP 0527410 A2	17-02-1993
WO 9209639 A	11-06-1992	AT 141620 T	15-09-1996
		BR 9107133 A	22-03-1994
		CA 2095046 A1	28-05-1992
		CN 1061978 A ,B	17-06-1992
		CN 1144226 A ,B	05-03-1997
		DE 69121581 D1	26-09-1996
		DE 69121581 T2	20-03-1997
		EP 0559784 A1	15-09-1993
		ES 2093245 T3	16-12-1996
		HK 1001563 A1	26-06-1998
		IE 914116 A1	03-06-1992
		JP 6503114 T	07-04-1994
		JP 3169381 B2	21-05-2001
		JP 2001233922 A	28-08-2001
		KR 191144 B1	15-06-1999
		SG 59956 A1	22-02-1999
		WO 9209639 A2	11-06-1992
		US 5177165 A	05-01-1993
US 5089570 A	18-02-1992	DE 3832877 A1	12-04-1990
		AT 98657 T	15-01-1994
		AU 617532 B2	28-11-1991
		AU 4176989 A	05-04-1990
		CA 1331814 C	30-08-1994
		DE 58906435 D1	27-01-1994
		EP 0363719 A2	18-04-1990
		ES 2047636 T3	01-03-1994
		JP 2133403 A	22-05-1990
		US 5126411 A	30-06-1992